

1. Introdução

Cinética química é a área da química responsável pelo estudo das velocidades das reações químicas, bem como dos fatores que influenciam nessas velocidades. Nesta área, o que importa são os estágios intermediários do processo químico.

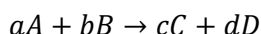
Neste material, irão ser estudados os conceitos de velocidade média e instantânea de uma reação química, a lei da velocidade e os fatores que afetam as velocidades de uma reação, tais como temperatura, concentração dos reagentes e catalisadores. O foco será o aprendizado direcionado às questões dos últimos vestibulares do ITA.

2. Velocidade média e instantânea das Reações Químicas

A **velocidade média** de uma reação química é definida pelo quociente entre a variação da concentração de um dos reagentes ou um dos produtos pela variação de tempo em que essa variação de concentração ocorre. De forma genérica, tem-se:

$$\text{Velocidade média} = \frac{\text{Variação de concentração}}{\text{Variação de tempo}}$$

É importante ressaltar que alguns autores definem o conceito de **velocidade média única** de uma reação, na qual é considerada a relação entre os participantes da reação. Para uma reação genérica a seguir, tem-se:

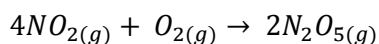


$$\text{Velocidade média da reação} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

Para um melhor entendimento, segue o exercício resolvido a seguir.

Exercício Resolvido 1

(ITA-2009) Considere a reação química representada pela seguinte equação:



Num determinado instante de tempo t da reação, verifica-se que o oxigênio está sendo consumido a uma velocidade de $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Nesse tempo t , a velocidade de consumo NO_2 será de

(A) $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(B) $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(C) $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(D) $4,8 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(E) $9,6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Resolução:

Sabe-se que a velocidade de consumo do oxigênio é de:

$$\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Levando em conta a estequiometria da reação, tem-se:

$$\begin{aligned} \text{Velocidade média da reação} &= -\frac{1}{1} \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} \rightarrow \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = 4 \cdot (2,4 \cdot 10^{-2}) \\ \rightarrow \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} &= 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

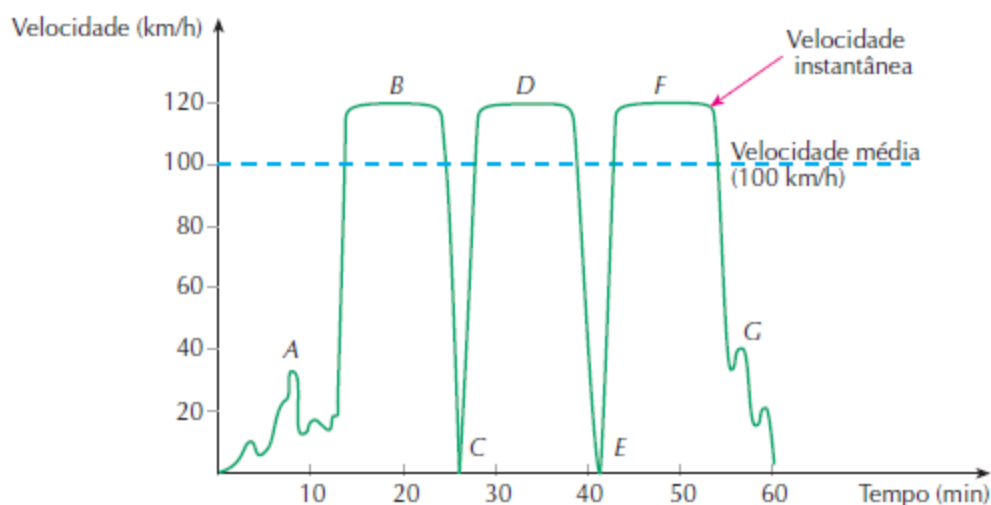
Alternativa (E).

Um pouco diferente, a **velocidade instantânea** é aquela que mede a real velocidade em um determinado instante, ou seja, para um intervalo de tempo infinitesimal dt (muito pequeno ou próximo de zero), ter-se-á uma variação de concentração de um participante C também infinitesimal $d[C]$ e sua velocidade instantânea, considerando a reação genérica anterior, será:

$$\text{Velocidade de desaparecimento de } A = V_{dA} = - \frac{d[A]}{dt}$$

$$\text{Velocidade de formação de } C = V_{fC} = - \frac{d[C]}{dt}$$

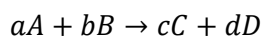
Em outras palavras, velocidade instantânea pode ser definida como o valor para o qual tende a velocidade média para intervalos de tempos infinitesimais. Isso pode ser percebido no gráfico a seguir:



A partir deste ponto, quando for falado em velocidade de reação, entende-se que se trata de velocidade instantânea.

3. Lei da Velocidade e Ordem das Reações

Experimentalmente, verificou-se que a velocidade de uma reação depende das concentrações de um ou mais reagentes e de uma constante k através da seguinte lei:



$$v = k [A]^m [B]^n$$

Lei também conhecida como **lei da ação das massas** ou **lei de Guldberg-Waage**. Vale lembrar que m e n são determinados experimentalmente.

Mais tarde, vai ser mostrado que essa constante k depende de fatores como, por exemplo, a temperatura.

Para ter um melhor conhecimento de como essa lei da velocidade é cobrada em vestibulares, segue o exercício resolvido a seguir.

Exercício resolvido 2

(IME-2006) Para a reação $A + B \rightarrow C$ foram realizados três experimentos conforme a tabela abaixo:

Experimento	[A] mol/L	[B] mol/L	Velocidade de reação mol/(L.min)
I	0,1	0,1	$2,0 \times 10^{-3}$
II	0,2	0,2	$8,0 \times 10^{-3}$
III	0,1	0,2	$4,0 \times 10^{-3}$

Determine:

- A lei da velocidade da reação acima;
- A constante da velocidade;
- A velocidade de formação de C quando as concentrações de A e B forem ambas 0,5 M.

Resolução

- a) Pela lei da ação das massas, tem-se: $v = k [A]^a [B]^b$.

Para o experimento 1:

$$2,0 \times 10^{-3} = k (0,1)^a (0,1)^b \quad (i)$$

Para o experimento 2:

$$8,0 \times 10^{-3} = k (0,2)^a (0,2)^b \quad (ii)$$

Para o experimento 3:

$$4,0 \times 10^{-3} = k (0,1)^a (0,2)^b \quad (iii)$$

Dividindo-se (ii) por (iii), tem-se:

$$\frac{8,0 \times 10^{-3}}{4,0 \times 10^{-3}} = \frac{k \cdot (0,2)^a \cdot (0,2)^b}{k \cdot (0,1)^a \cdot (0,2)^b} \rightarrow 2 = 2^a \rightarrow a = 1$$

Dividindo-se (iii) por (i), tem-se:

$$\frac{4,0 \times 10^{-3}}{2,0 \times 10^{-3}} = \frac{k \cdot (0,1)^a \cdot (0,2)^b}{k \cdot (0,1)^a \cdot (0,1)^b} \rightarrow 2 = 2^b \rightarrow b = 1$$

Portanto: $v = k [A] [B]$

- b) Substituindo os valores do experimento I na lei do item a), tem-se:

$$2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{min}} = k \cdot \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \cdot \left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \rightarrow k = 0,2 \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{min}}$$

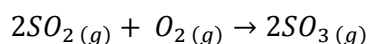
c) Substituindo na lei da ação das massas:

$$v = 0,2 \frac{L}{mol \cdot min} \cdot \left(0,5 \frac{mol}{L}\right) \cdot \left(0,5 \frac{mol}{L}\right) \rightarrow v = 0,05 \frac{mol}{L \cdot min}$$

Como o coeficiente de C na equação da reação é 1, então a velocidade de formação de C é igual a velocidade da reação:

$$v_c = v \rightarrow v_c = 0,05 \frac{mol}{L \cdot min}$$

Um conceito importante a ser considerado é o de **ordem de uma reação**, que é a soma dos expoentes das concentrações de reagentes na lei de velocidade. Para exemplificar, considere a seguinte reação com a sua lei de velocidade:



$$v = k [SO_2] [SO_3]^{-1/2}$$

Diz-se que a reação tem **ordem parcial** 1 em relação a SO_2 e $-1/2$ em relação a SO_3 e **ordem total** $1 + (-1/2) = 1/2$. Nota-se que as ordens não são necessariamente inteiras, podendo ser fracionárias.

3.1 Reações de Ordem 0

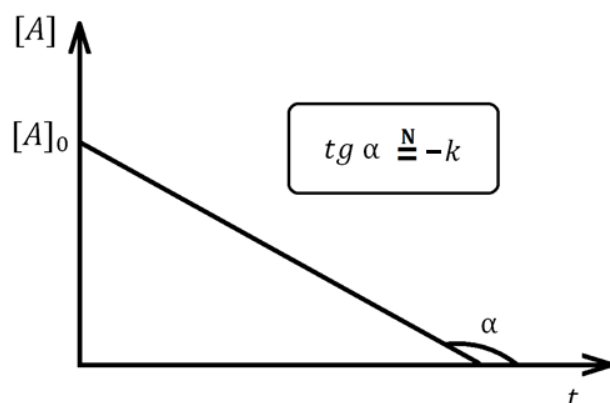
Para as reações de ordem 0, a lei da velocidade fica da seguinte forma:

$$v = -\frac{\Delta A}{\Delta t} = k[A]^0 = k$$

Através de métodos de cálculo, a equação se transforma na seguinte:

$$[A]_0 - [A]_t = kt \rightarrow [A]_t = [A]_0 - kt$$

Percebe-se que o gráfico da concentração do reagente A em função do tempo é uma reta decrescente de coeficiente angular $-k$ e coeficiente linear $[A]_0$ (concentração inicial de A).



Exercício resolvido 3

(ITA-2010) Assinale a alternativa que apresenta a afirmação CORRETA sobre uma reação genérica de ordem zero em relação ao reagente X.

- (A) A velocidade inicial de X é maior que sua velocidade média.
- (B) A velocidade inicial de X varia com a concentração inicial de X.

- (C) A velocidade de consumo de X permanece constante durante a reação.
- (D) O gráfico de logaritmo natural de X versus o inverso do tempo é representado por uma reta.
- (E) O gráfico da concentração de X versus o tempo é representado por uma curva exponencial decrescente.

Resolução

Como a reação é de ordem zero, sua lei de velocidade fica da seguinte forma: $v = k$.

Assim, a velocidade da reação é constante durante todo processo. Portanto, a velocidade de consumo de X e também a velocidade média de X permanecem constantes durante a reação, não variando com a concentração inicial de X.

Ademais, como visto anteriormente, os gráficos (D) e (E) não são condizentes com a reação de ordem 0.

Alternativa (C).

3.2 Reações de Ordem 1

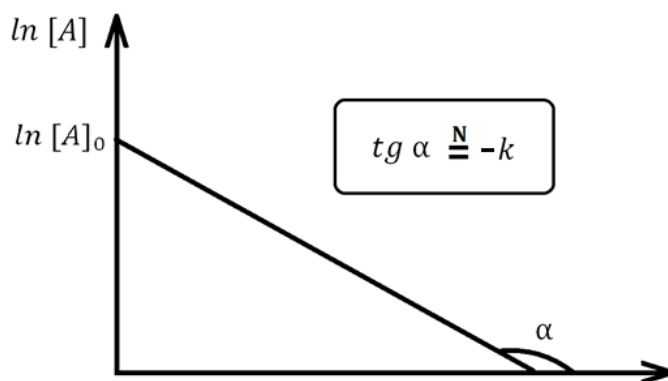
Para as reações de ordem 1, a lei da velocidade fica da seguinte forma:

$$v = -\frac{\Delta A}{\Delta t} = k[A]^1$$

Através de métodos de cálculo, a equação se transforma na seguinte:

$$\ln[A]_t - \ln[A]_0 = -kt \rightarrow \ln[A]_t = \ln[A]_0 - kt$$

Percebe-se que o gráfico do logaritmo neperiano da concentração do reagente A em função do tempo é uma reta decrescente de coeficiente angular $-k$ e coeficiente linear $\ln[A]_0$ (logaritmo neperiano da concentração inicial de A).



A equação da reação de ordem 1 também pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = e^{-kt} \rightarrow [A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

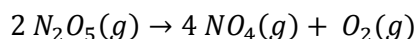
Essa equação define o comportamento chamado de **decaimento radioativo**. Onde a concentração decresce exponencialmente com o tempo. Um conceito que vale ressaltar é o de **meia-vida** de um determinado reagente A, que é o tempo necessário para que a sua concentração caia pela metade. Assim, tem-se para uma reação de primeira ordem:

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt_{1/2}} \rightarrow \frac{[A]_0}{2} = [A]_0 e^{-kt_{1/2}} \rightarrow e^{kt_{1/2}} = 2 \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Cabe dizer que o **tempo de meia-vida é constante somente para reações de ordem 1**.

Exercício resolvido 4

(ITA-2002) A equação química que representa a reação de decomposição do gás N_2O_5 é:



A variação da velocidade de decomposição do gás N_2O_5 é dada pela equação algébrica: $v = k [N_2O_5]$, em que k é a constante de velocidade desta reação, e $[N_2O_5]$ é a concentração, em mol/L, em cada tempo.

A tabela a seguir fornece os valores de $\ln[N_2O_5]$ em função do tempo, sendo a temperatura mantida constante.

Tempo (s)	$\ln [N_2O_5]$
0	-2,303
50	-2,649
100	-2,996
200	-3,689
300	-4,382
400	-5,075

- Determine o valor da constante de velocidade (k) desta reação de decomposição. Mostre os cálculos realizados.
- Determine o tempo de meia-vida do N_2O_5 no sistema reagente. Mostre os cálculos realizados.

Resolução

- Pela lei de velocidade fornecida, é fácil ver que a reação é de 1ª ordem. Assim, pelo estudo realizado acima, tem-se:

$$[N_2O_5]_t = [N_2O_5]_0 e^{-kt} \rightarrow \ln[N_2O_5]_t = \ln[N_2O_5]_0 - kt$$

Substituindo os dados das duas primeiras equações e fazendo a diferença entre elas, tem-se:

$$\ln[N_2O_5]_{50} - \ln[N_2O_5]_0 = (\ln[N_2O_5]_0 - 50 \cdot k) - (\ln[N_2O_5]_0 - 0 \cdot k)$$

$$-2,649 - (-2,303) = -50 \cdot k \rightarrow k = 6,92 \cdot 10^{-3} s^{-1}$$

- Como foi visto acima, o tempo de meia-vida para uma reação de 1ª ordem fica:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \rightarrow t_{1/2} \cong \frac{0,692}{6,92 \cdot 10^{-3}} \rightarrow t_{1/2} \cong 100 s$$

3.3 Reações de Ordem 2

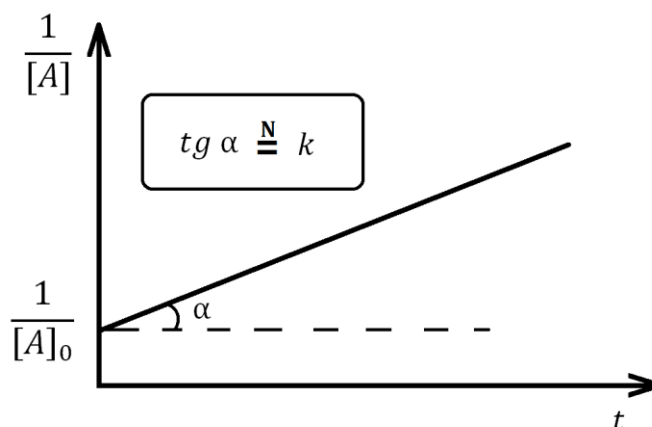
Para as reações de ordem 2, a lei da velocidade fica da seguinte forma:

$$v = -\frac{\Delta A}{\Delta t} = k[A]^2$$

Através de métodos de cálculo, a equação se transforma na seguinte:

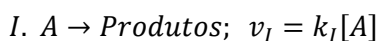
$$\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_t} = -kt \rightarrow \frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Percebe-se que o gráfico do inverso da concentração do reagente A em função do tempo é uma reta crescente de coeficiente angular k e coeficiente linear $1/[A]_0$ (inverso da concentração inicial de A).

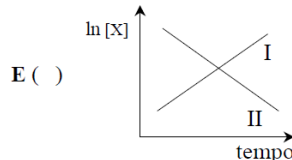
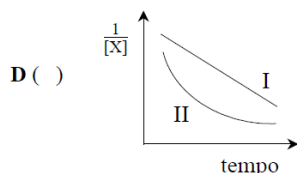
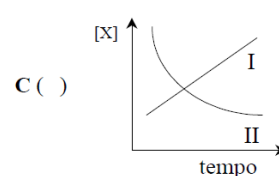
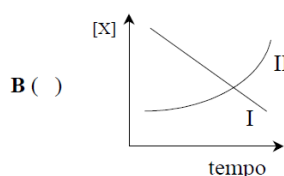
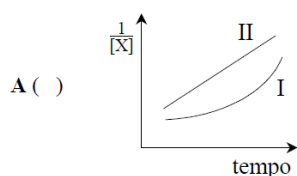


Exercício resolvido 5

(ITA-2005) Considere as seguintes equações que representam as reações químicas genéricas e suas respectivas equações de velocidade:



Considerando que, nos gráficos, [X] representa a concentração de A e de B para as reações I e II, respectivamente, assinale a opção que contém o melhor gráfico que representa a lei de velocidade das reações I e II.



Resolução

Pela teoria vista anteriormente:

- O gráfico [X] versus tempo só é linha reta para reações de ordem 0. Neste caso, a reta é decrescente.

- O gráfico $\ln [X]$ versus tempo só é linha reta para reações de ordem 1. Neste caso, a reta é decrescente.
- O gráfico $1/[X]$ versus tempo só é linha reta para reações de ordem 2. Neste caso, a reta é crescente.

Ademais, o gráfico $1/[X]$ versus tempo para uma reação de 1ª ordem é uma exponencial crescente, pois:

$$[X]_t = [X]_0 e^{-kt} \rightarrow \frac{1}{[X]_t} = \frac{1}{[X]_0} \cdot e^{kt}$$

Alternativa (A)

4. Temperatura, Energia de Ativação e Equação de Arrhenius

De acordo com a **teoria das colisões**, para que duas espécies (moléculas, íons ou átomos) reajam, é necessário ocorrer a colisão entre elas. Além disso, o choque entre as moléculas devem ter: energia suficiente para proporcionar a reação e uma orientação favorável ao rearranjo dos átomos. Assim, quanto maior for o número de **colisões efetivas**, isto é, colisões com energia e orientação propícias a reação, maior será a velocidade da mesma.

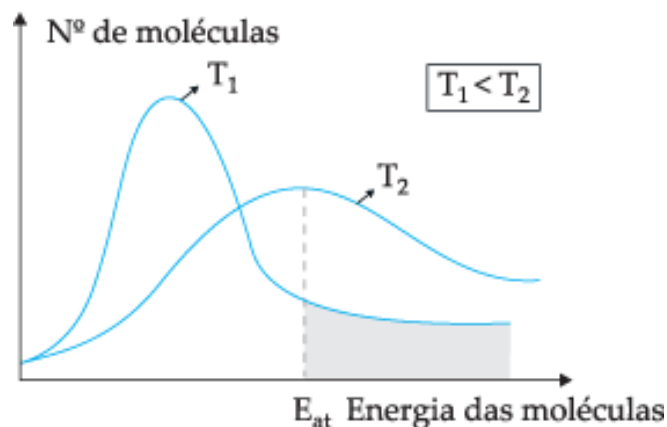
Foi visto anteriormente que a velocidade de uma reação depende da concentração dos reagentes. Isso pode ser explicado pela teoria das colisões, uma vez que quanto maior for a concentração dos reagentes participantes da reação, maior será a probabilidade de se ter colisões entre as espécies reagentes, aumentando, assim, a velocidade da reação química.

A seguir, serão vistos outros fatores que influenciam a velocidade das reações químicas.

4.1 Efeito Temperatura

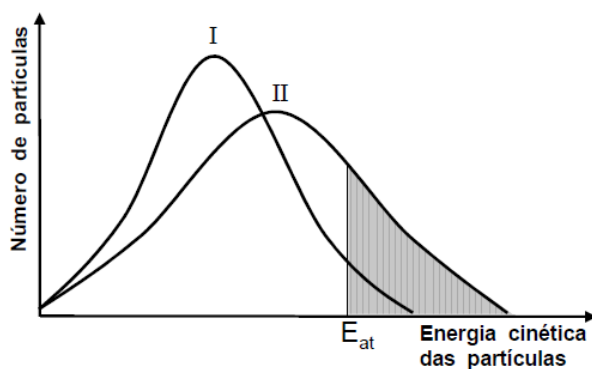
A temperatura influencia bastante na velocidade das reações químicas. O aumento de temperatura aumenta não só a frequência das colisões entre as moléculas reagentes, mas também a energia com que ocorrem as colisões, aumentando a velocidade do processo químico.

Outra forma de ver a influência da temperatura na velocidade das reações está na termodinâmica: o aumento de temperatura causa o aumento da energia cinética média das moléculas. Dessa forma, a fração de moléculas que possuem energia cinética mínima necessária para que ocorra a reação cresce, elevando a velocidade da reação. Isso pode ser ilustrado no gráfico a seguir, que representa as curvas de Maxwell-Boltzmann.



Exercício resolvido 5

(ITA-2004) A figura a seguir representa o resultado de dois experimentos diferentes (I) e (II) realizados para uma mesma reação química genérica (reagentes $\rightarrow$ produtos). As áreas hachuradas sob as curvas representam o número de partículas reagentes com energia cinética igual ou maior que a energia de ativação da reação (E_{at}).



Baseado nas informações apresentadas nesta figura é **CORRETO** afirmar que:

- (A) a constante de equilíbrio da reação nas condições do experimento I é igual à da reação nas condições do experimento II.
- (B) a velocidade medida para a reação nas condições do experimento I é maior que a medida nas condições do experimento II.
- (C) a temperatura do experimento I é menor que a temperatura do experimento II.
- (D) a constante de velocidade medida nas condições do experimento I é igual à medida nas condições do experimento II.
- (E) a energia cinética média das partículas, medida nas condições do experimento I, é maior que a medida nas condições do experimento II.

Resolução

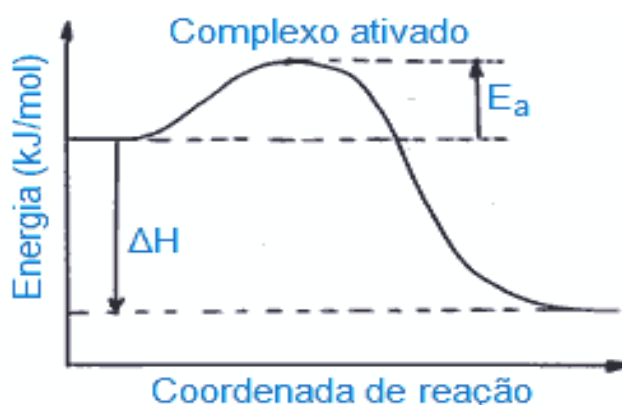
De acordo com o gráfico apresentado, pode-se ver que:

- A energia cinética média do experimento II é maior que a do experimento I. Logo, a temperatura do experimento II é maior que a do experimento I. Ademais, para temperaturas diferentes, têm-se constantes de velocidade diferentes e constantes de equilíbrio diferentes.
- A fração de moléculas que possuem energia cinética mínima necessária para que ocorra a reação é maior no experimento II. Logo, a velocidade medida para a reação nas condições do experimento II é maior.

Alternativa (C)

4.2 Energia de Ativação

As moléculas dos reagentes necessitam de uma energia mínima para que possam reagir. Essa energia é denominada **energia de ativação (E_a)**. De acordo com a **teoria do complexo ativado**, quando essa energia é atingida, as moléculas atingem o **estado de transição** denominado **complexo ativado**, onde as ligações dos reagentes estão fracas, prontas para serem quebradas, e novas ligações podem ser formadas para gerar os produtos.



4.3 Equação de Arrhenius

Uma maneira de se analisar os fatores que influenciam a velocidade das reações é com o uso da **equação de Arrhenius**, com a qual se pode calcular a constante de velocidade k em uma dada temperatura. Segue a equação:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Onde A é uma constante e considerado um fator de frequência que se relaciona com o número de colisões e com a fração das colisões que tem geometria correta. O fator $e^{-E_a/RT}$ é interpretado como a fração de moléculas que apresentam o mínimo de energia necessária para reagir. E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante dos gases (igual a $8,3145 \times 10^{-3}$ kJ/K.mol) e T a temperatura.

Manipulando a equação, verifica-se a dependência do logaritmo neperiano da constante k com o recíproco da temperatura ($1/T$) é linear e decrescente. Onde o coeficiente angular da reta é $-E_a/R$ e o coeficiente linear é $\ln A$.

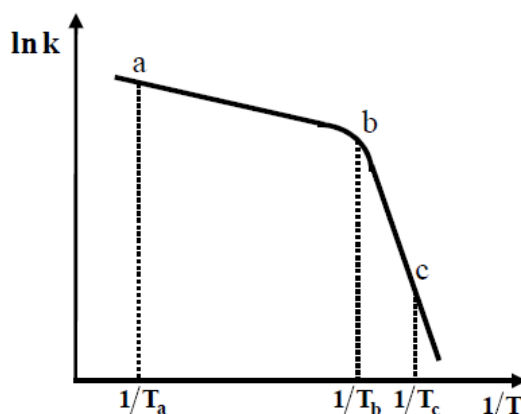
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Adicionalmente, a energia de ativação também pode ser obtida algebricamente conhecendo o valor de k para duas temperaturas diferentes, conforme a seguinte equação:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Exercício resolvido 6

(ITA-2004) A figura mostra como o valor do logaritmo da constante da velocidade (k) da reação representada pela equação química $A \xrightarrow{k} R$ varia com o recíproco da temperatura.



Considere que, em relação às informações mostradas na figura, sejam feitas as afirmações seguintes:

- I. O trecho a – b da curva mostra a variação de $\ln k$ da reação direta ($A \rightarrow R$) com o recíproco da temperatura, enquanto o trecho b – c mostra como varia $\ln k$ da reação inversa ($R \rightarrow A$) com o recíproco da temperatura.
- II. Para temperaturas menores que T_b , o mecanismo controlador da reação em questão é diferente daqueles para temperaturas maiores que T_b .
- III. A energia de ativação da reação no trecho a – b é menor que a do trecho b – c.
- IV. A energia de ativação da reação direta ($A \rightarrow R$) é menor que a da reação inversa ($R \rightarrow A$).

Das afirmações acima, está(ão) **CORRETA(S)**

- (A) apenas I e IV. (B) apenas I, II e IV. (C) apenas II.
(D) apenas II e III. (E) apenas III.

Resolução

De acordo com a equação de Arrhenius, tem-se a dependência linear do logaritmo neperiano da constante k com o inverso da temperatura:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

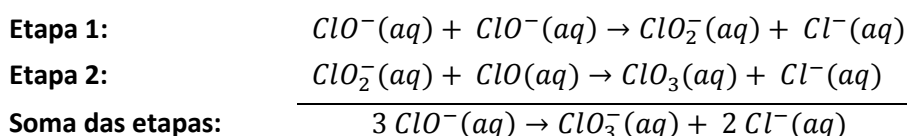
Com a análise do gráfico apresentado, verifica-se:

- A existência de dois mecanismos em um único sentido e não no sentido inverso. Sendo T_b a temperatura em que ocorre a mudança de mecanismo.
- O coeficiente angular da reta em $a - b$ é menor que a da reta $b - c$. Assim, a energia de ativação da reação no trecho $a - b$ é menor que a do trecho $b - c$.
- Não tem como determinar a relação das energias de ativação das reações direta e inversa, pois não se sabe se a reação é endotérmica ou exotérmica.

Alternativa (D)

5. Mecanismo de Reação

As reações podem ser apresentadas em função de outras **reações elementares**. Assim, surge o conceito de **mecanismo de reação**, que é uma sequência de reações (etapas) elementares que descreve um processo químico, ou seja, é um conjunto de reações elementares pelas quais passa uma reação global. Vale lembrar que existem espécies que participam de uma ou mais reações elementares, mas que não aparecem na reação global. Essas espécies são chamadas de **intermediários de reação**.

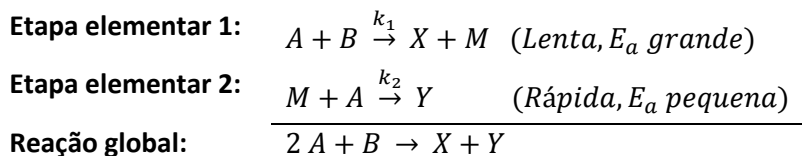


As etapas moleculares são classificadas em função do número de moléculas (ou íons, átomos ou radicais livres) que se juntam. Esse número é denominado de **molecularidade**. Dessa forma, quando uma etapa elementar possui uma única molécula como reagente, diz-se que a reação elementar é um processo **unimolecular**. Do mesmo modo, se uma etapa elementar de uma reação envolve duas moléculas, a reação elementar é denominada processo **bimolecular**. O mesmo raciocínio é seguido para etapas que envolvem três ou mais moléculas. É importante salientar que em reações elementares com mais de uma molécula reagindo podem ter moléculas iguais ou diferentes. Adicionalmente, a equação de velocidade de qualquer etapa elementar é definida pela estequiometria da etapa. Em resumo, tem-se:

Etapa elementar	Molecularidade	Equação de Velocidade
$A \rightarrow \text{produto}$	Unimolecular	Velocidade = $k [A]$
$A + B \rightarrow \text{produto}$	Bimolecular	Velocidade = $k [A] [B]$
$A + A \rightarrow \text{produto}$	Bimolecular	Velocidade = $k [A]^2$
$2 A + B \rightarrow \text{produto}$	Termolecular	Velocidade = $k [A]^2 [B]$

É importante salientar que cada etapa de uma reação possui sua própria energia de ativação, isto é, **etapas diferentes possuem energias de ativação diferentes**. A etapa elementar que possuir maior energia de ativação (**etapa mais lenta**) é denominada de **etapa**

determinante de velocidade ou **etapa limitante de velocidade**. Assim, a equação de velocidade da reação global se torna a mesma equação de velocidade da etapa determinante.

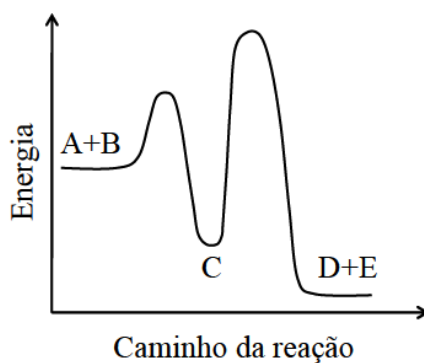


$$\text{Velocidade} = k_1 [A] [B]$$

Para entender melhor como o conceito de mecanismo de reação é cobrado nos vestibulares, segue o exercício resolvido a seguir:

Exercício resolvido 7

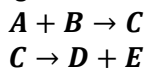
(ITA-2010) Considere a curva de variação de potencial das espécies A, B, C, D e E, envolvidas em uma reação química genérica, em função do caminho da reação, apresentada na figura. Suponha que a reação tenha sido acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações de A, B e C em função do tempo.



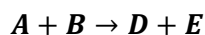
- Proponha um mecanismo de reação para o processo descrito na figura, indicando a reação global.
- Indique a etapa lenta do processo e escreva a lei de velocidade da reação.
- Baseado na sua resposta do item b) e conhecendo as concentrações de A, B e C em função do tempo, explique como determinar a constante de velocidade desta reação.

Resolução

- De acordo com o gráfico, propõe-se o seguinte mecanismo:



Reação global:



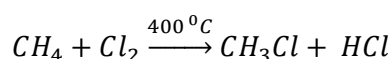
- A etapa lenta é aquela que possui a maior energia de ativação, isto é, a etapa $C \rightarrow D + E$. Como a lei de velocidade é determinada pela etapa lenta, então a lei de velocidade de reação fica: $v = k [C]$.

- c) Como a reação é de primeira ordem e a concentração de C é conhecida em função do tempo. Desse modo, pode-se **medir o tempo decorrido para que a concentração de C caia pela metade (tempo de meia-vida)**, ou o tempo decorrido até que C seja totalmente consumido e dividi-se esse por 2 (chega-se também ao tempo de meia-vida). Assim, a **partir da seguinte fórmula, determina-se a constante de velocidade:**

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

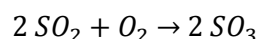
6. Catalisadores

Catalisador é a substância que aumenta a velocidade de uma reação sem ser consumida na reação. O catalisador fornece um caminho diferente com uma menor energia de ativação para a reação. O catalisador **sempre participa da reação e nunca é consumido**. **Catálise**, por sua vez, é o aumento de velocidade da reação provocado pelo catalisador. Ao contrário do catalisador, o **inibidor** é a substância que diminui a velocidade da reação e que é consumida pela reação. Considere a reação:



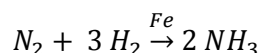
Pequenas quantidades de oxigênio adicionadas na reação retardam a velocidade da mesma. Portanto o oxigênio é considerado inibidor da reação.

Os catalisadores são classificados em homogêneos ou heterogêneos. Um **catalisador homogêneo** é aquele que se encontra na mesma fase que os reagentes. Um **catalisador heterogêneo**, por sua vez, é aquele que se encontra em uma fase distinta da fase em que se encontram os reagentes. Considere o seguinte exemplo:



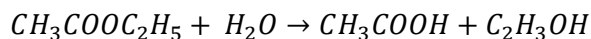
Para a reação acima, NO e Pt podem servir de catalisadores. O NO é um catalisador homogêneo para a reação, pois ele encontra-se na fase gasosa, mesma fase dos reagentes SO_2 e O_2 . Já a platina (Pt) é um catalisador heterogêneo, pois ela é sólida e se encontra em uma fase diferente dos reagentes, que são gases.

Adicionalmente, uma substância que acentua o efeito do catalisador é denominada **promotor** ou **ativador**. Por outro lado, quando uma substância diminui ou anula o efeito do catalisador ela é chamada de **veneno** ou **anticatalisador**. Seja a reação:



A reação acima é catalisada pelo ferro (Fe). Se ao ferro for adicionado K_2O ou Al_2O_3 , a ação catalítica do ferro se tornará mais acentuada. Assim, diz-se que K_2O e Al_2O_3 são denominados promotores ou ativadores do ferro. Entretanto, se forem adicionadas pequenas quantidades de arsênio (As) ou compostos de arsênio, ocorrerá a diminuição ou a anulação do efeito do ferro como catalisador.

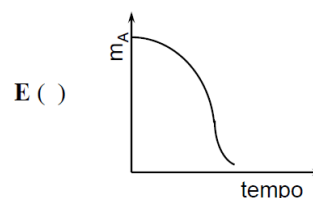
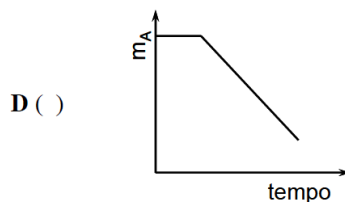
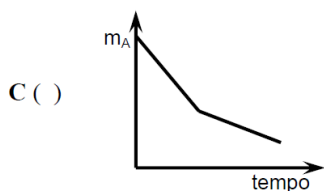
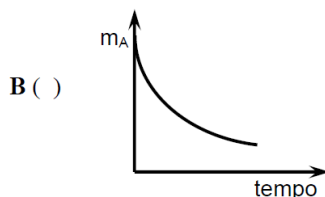
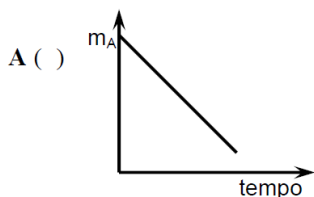
Outro importante conceito é o de **autocatálise**, que ocorre quando um dos produtos da reação atua como catalisador da mesma. Por exemplo:



Nessa reação lenta, o ácido formado pode agir como catalisador da reação.

Exercício resolvido 8

(ITA-2008) A reação hipotética $A(s) + B(aq) \rightarrow C(g) + D(aq) + E(l)$ é autocatalisada por $C(g)$. Considerando que essa reação ocorre em sistema fechado, volume constante e sob atmosfera inerte, assinale a opção que apresenta a curva que melhor representa a variação da massa de $A(s)$, m_A , em função do tempo, desde o início da reação até imediatamente antes do equilíbrio químico ser estabelecido dentro do sistema.



Resolução

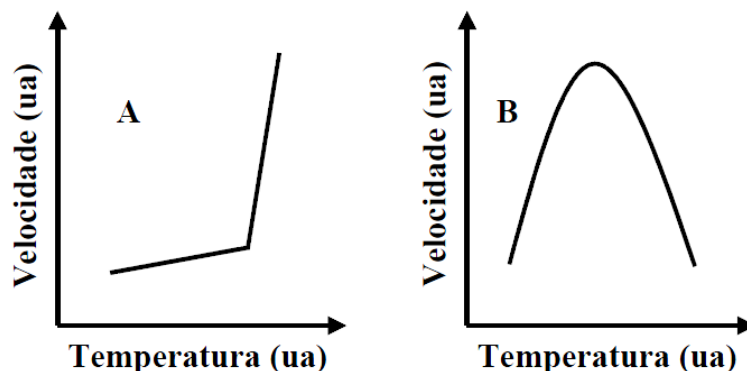
No começo, quando praticamente não existe o catalisador $C(g)$ a velocidade da reação é bem baixa. À medida que a reação se desenvolve, a quantidade do catalisador $C(g)$ se torna cada vez maior, aumentando a velocidade da reação e, assim, diminuindo bastante a massa de $A(s)$. Isso vai até um pouco antes do equilíbrio, onde a taxa de perda de massa de $A(s)$ é praticamente nula.

Alternativa (E)

Um dos principais catalisadores, as **enzimas** são proteínas produzidas pelos seres vivos que aceleram reações importantes para o metabolismo. As enzimas agem de maneira bem seletiva, elas só catalisam um tipo muito bem definido de reação. Elas possuem um sítio ativo tipo cavidade. O **substrato**, a molécula no qual a enzima age, se encaixa na cavidade com uma chave se encaixa em uma fechadura. Portanto, para as enzimas exercerem sua ação catalítica, elas precisam manter sua estrutura tridimensional intacta para poderem se encaixar nos substratos. Assim, por exemplo, se uma reação catalisada pelas enzimas tiver sua temperatura elevada, elas sofrerão desnaturação (alteração da estrutura tridimensional), perdendo assim sua ação catalítica.

Exercício resolvido 9

(ITA-2003) A figura a seguir apresenta esboços de curvas representativas da dependência da velocidade de reações químicas com a temperatura. Na figura A é mostrado como a velocidade de uma reação de combustão de explosivos depende da temperatura. Na figura B é mostrada como uma reação catalisada por enzimas depende da temperatura. Justifique, para cada uma das figuras, o efeito da temperatura sobre a velocidade das reações químicas.



Resolução

Para a combustão de explosivos (figura A), a velocidade da reação sofre pouca variação antes de atingir a temperatura na qual é atingida a energia de ativação necessária para reação (temperatura crítica). Depois de atingida a temperatura crítica, a velocidade da reação passa a crescer mais rapidamente.

Para a reação catalisada por enzimas (figura B), a velocidade da reação, na parte crescente do gráfico, varia de acordo com o princípio de Van't Hoff. Entretanto, com o aumento de temperatura, as enzimas sofrem desnaturação, perdendo o poder catalítico, fazendo com que a velocidade diminua conforme a parte decrescente do gráfico.

7. Exercícios Propostos

- (ITA-2003) Considere a reação representada pela equação química $3A(g) + 2B(g) \rightarrow 4E(B)$. Esta equação ocorre em várias etapas, sendo que a etapa mais lenta correspondente à reação representada pela seguinte equação química: $A(g) + C(g) \rightarrow D(g)$. A velocidade inicial desta última reação pode ser expressa por $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = 5,0 \text{ mol s}^{-1}$. Qual é a velocidade inicial (mol s^{-1}) da reação em relação à espécie E?
 (A) 3,8. (B) 5,0. (C) 6,7. (D) 20. (E) 60.
- (OQRJ-2010) Dada a reação $A + B \rightarrow C$, e a tabela de velocidade de reação em diferentes concentrações de reagentes a 200°C . Determine o valor da constante de velocidade para esta reação, na temperatura em questão.

Velocidade ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	[A] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	[B] ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)
0,15	0,6	0,6
0,30	1,2	0,6
0,45	1,8	0,6
0,15	0,6	1,2
0,15	0,6	1,8

(A) $0,25 \text{ min}^{-1}$

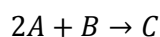
(B) $0,42 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

(C) $0,69 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$

(D) $2,3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

(E) $4,0 \text{ min}^{-1}$

3. (IME-2002) Considere a seguinte reação:



A partir dos dados fornecidos na tabela abaixo, calcule a constante de velocidade da reação e o valor da concentração X. Considere que as ordens de reação em relação aos reagentes são iguais aos respectivos coeficientes estequiométricos.

Teste	Concentração de A mol / L	Concentração de B mol / L	Velocidade da reação $\text{mol} / \text{L.s}$
1	10	X	v
2	X	20	2 v
3	15	30	13500

4. (IME-2007) Para a reação química hipotética $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, tem-se os seguintes dados:

A (MOL L^{-1})	B (MOL L^{-1})	v ($\text{MO L}^{-1} \text{H}^{-1}$)
10,00	10,00	100,0

Considerando a mesma reação, verificou-se também a seguinte correlação:

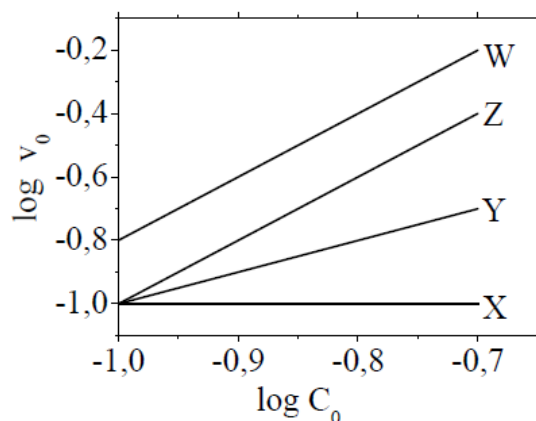
A (MOL L^{-1})	B (MOL L^{-1})	v ($\text{MO L}^{-1} \text{H}^{-1}$)
10α	β	$\alpha^\beta \alpha^\alpha$

Onde α e β são, respectivamente, as ordens da reação em relação a A e a B.

Sabendo que $\alpha/\beta = 10,0$, determine:

- a constante de velocidade k;
- os valores numéricos das ordens parciais e global da reação.

5. (ITA-2006) Considere quatro séries de experimento em quatro espécies químicas (X, Y, Z e W) reagem entre si, à pressão e temperaturas constantes. Em cada série, fixam-se as concentrações de três espécies e varia-se a concentração (C_0) da quarta. Para cada série, determina-se a velocidade inicial da reação (v_0) em cada experimento. Os resultados de cada série são apresentados na figura, indicados pelas curvas X, Y, Z e W, respectivamente. Com base nas informações fornecidas, assinale a opção que apresenta o valor CORRETO da ordem global da reação química.



- (A) 3 (B) 4 (C) 5 (D) 6 (E) 7
6. (OQRJ-2009) No estudo da cinética da reação a uma temperatura de 700 °C entre o óxido nítrico e o gás hidrogênio formando óxido nítrico e água foram obtidos os dados constantes na tabela abaixo:

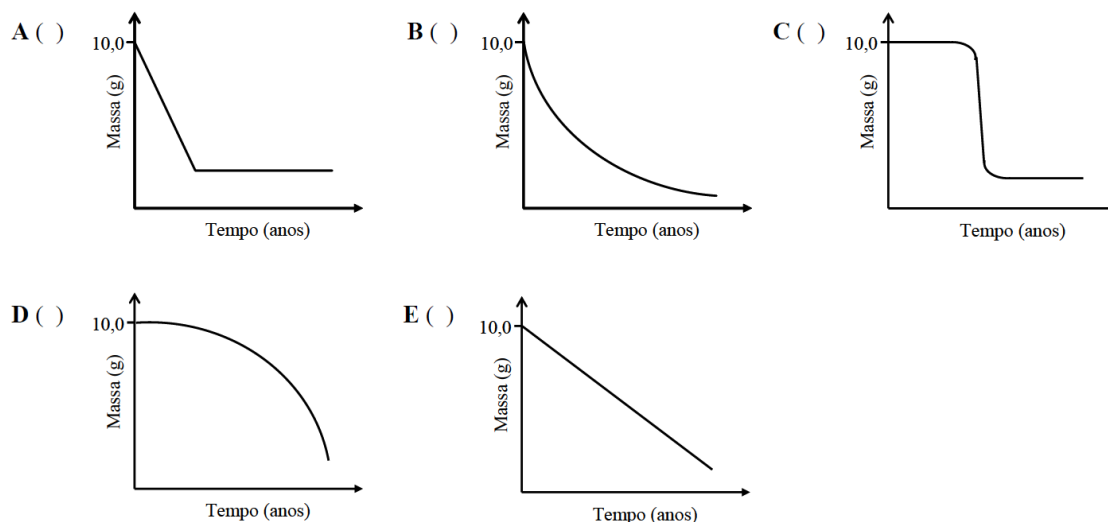
Concentração (mol/L)		Velocidade inicial
Óxido nítrico	Gás hidrogênio	(mol/L.s)
0,0250	0,0100	$2,40 \times 10^{-6}$
0,0250	0,0050	$1,20 \times 10^{-6}$
0,0125	0,0100	$6,00 \times 10^{-6}$

A ordem global para esta reação é:

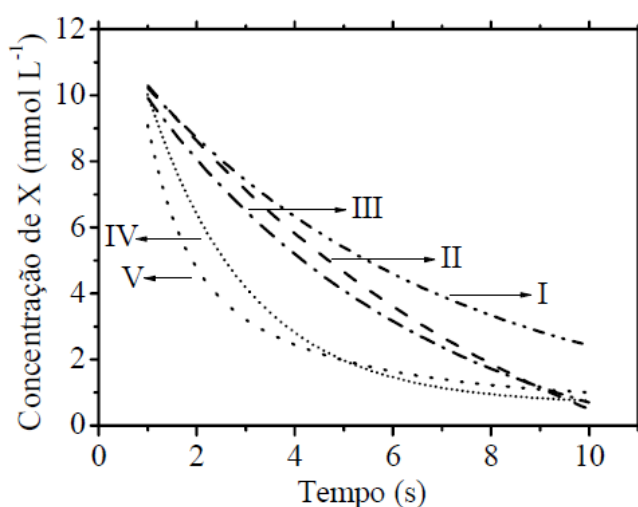
- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4 (E) 5
7. (ITA-2004) um recipiente aberto, mantido a temperatura ambiente, contém uma substância A(s) que se transforma em B(g) sem presença de catalisador. Sabendo-se que a reação acontece segundo uma equação de velocidade de ordem zero, responda com justificativas às seguintes perguntas:

- Qual a expressão algébrica que pode ser utilizada para representar a velocidade da reação?
- Quais os fatores que influenciam na velocidade da reação?
- É possível determinar o tempo de meia-vida da reação sem conhecer a pressão de B(g)?

8. (ITA-2009) Qual o gráfico que apresenta a curva que melhor representa o decaimento de uma amostra contendo 10,0 g de um material radioativo ao longo dos anos?



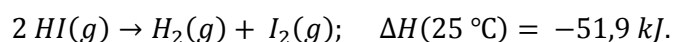
9. (ITA-2006) A figura representa cinco curvas (I, II, III, IV e V) da concentração de uma espécie X em função do tempo. Considerando uma reação química hipotética representada pela equação $X(g) \rightarrow Y(g)$, assinale a opção **CORRETA** que indica a curva correspondente a uma reação química que obedece a uma lei de velocidade de segunda ordem em relação à espécie X.



(A) Curva I (B) Curva II (C) Curva III (D) Curva IV (E) Curva V

10. (ITA-2009) Considere duas reações químicas (I e II) envolvendo um reagente X. A primeira (I) é de primeira ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual a 50 s. A segunda (II) é de segunda ordem em relação a X e tem tempo de meia-vida igual à metade da primeira reação. Considere que a concentração inicial de X nas duas reações é igual a $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. Em um Gráfico de concentração de X (mol L^{-1}) versus tempo (de 0 até 200 s), em escala, trace as curvas de consumo de X para as duas reações. Indique com I a curva que representa a reação de primeira ordem e, com II, a que representa a reação de segunda ordem.

11. (ITA-2002) A equação química que representa a reação de decomposição do iodeto de hidrogênio é:



Em relação a esta reação, são fornecidas as seguintes informações:

- a) A variação da energia de ativação aparente dessa reação ocorrendo em meio homogêneo é igual a 183,9 kJ.
- b) A variação da energia de ativação aparente dessa reação ocorrendo na superfície de um fio de ouro é igual a 96,2 kJ.

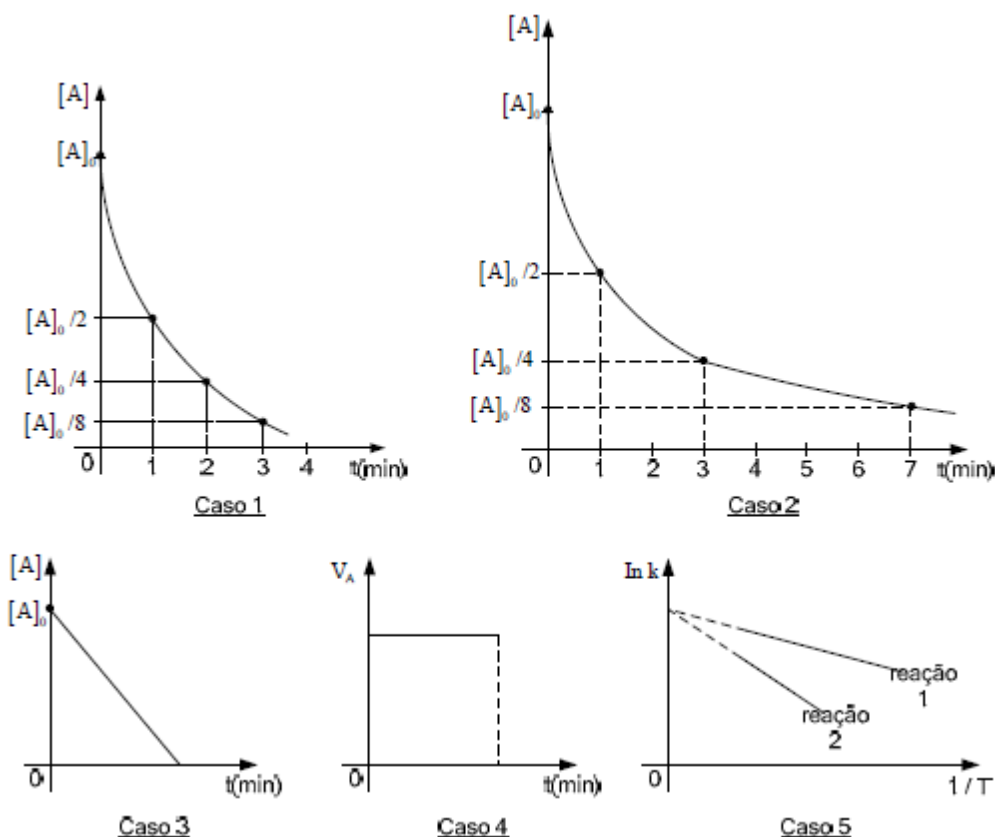
Considere, agora, as seguintes afirmações relativas a essa reação de decomposição:

- I. A velocidade da reação no meio homogêneo é igual a da mesma reação realizada no meio heterogêneo.
- II. A velocidade da reação no meio homogêneo diminui com o aumento de temperatura.
- III. A velocidade da reação no meio heterogêneo independe da concentração inicial de iodeto de hidrogênio.
- IV. A velocidade da reação na superfície do ouro independe da área superficial do ouro.
- V. A constante de velocidade da reação realizada no meio homogêneo é igual a da mesma reação realizada no meio heterogêneo.

Destas afirmações, estão **CORRETAS**:

- (A) apenas I, III e IV.
- (B) apenas I e IV.
- (C) apenas II, III e V.
- (D) apenas II e V.
- (E) nenhuma.

12. (IME-2008) Para a reação genérica $aA \rightarrow bB + cC$, analise os cinco casos abaixo.



Considere que $[A]_0$ = concentração molar inicial de A; V_A = velocidade de reação; k_i = constante de velocidade no i -ésimo caso; E_a = energia de ativação; e T = temperatura absoluta.

A partir das informações contidas nos gráficos, assinale a alternativa correta.

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5
(A)	$V_A = k_1 [A]$	$V_A = k_2 [A]$	$V_A = k_3$	$V_A = k_4$	E_a (reação 1) < E_a (reação 2)
(B)	$V_A = k_1 [A]^2$	$V_A = k_2 [A]$	$V_A = k_3 [A]$	$V_A = k_4 [A]$	E_a (reação 1) > E_a (reação 2)
(C)	$V_A = k_1 [A]$	$V_A = k_2 [A]^2$	$V_A = k_3$	$V_A = k_4$	E_a (reação 1) < E_a (reação 2)
(D)	$V_A = k_1 [A]^2$	$V_A = k_2 [A]^2$	$V_A = k_3 [A]$	$V_A = k_4 [A]$	E_a (reação 1) < E_a (reação 2)
(E)	$V_A = k_1 [A]$	$V_A = k_2 [A]^2$	$V_A = k_3$	$V_A = k_4$	E_a (reação 1) > E_a (reação 2)

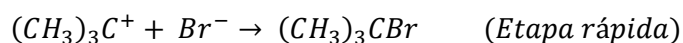
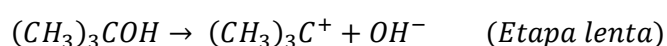
13. (ITA-2003) A decomposição química de um determinado gás $A(g)$ é representada pela equação: $A(g) \rightarrow B(g) + C(g)$. A reação pode ocorrer numa mesma temperatura por dois caminhos diferentes (I e II), ambos com lei de velocidade de primeira ordem. Sendo v a velocidade da reação, k a constante de velocidade, ΔH a variação de entalpia da reação e $t_{1/2}$ o tempo de meia-vida da espécie A, é **CORRETO** afirmar que:

- (A) $\Delta H_I < \Delta H_{II}$. (B) $\frac{k_I}{k_{II}} = \frac{(t_{1/2})_{II}}{(t_{1/2})_I}$. (C) $k_I = \frac{[B][C]}{[A]}$.
- (D) $v_{II} = k_{II} \frac{[B][C]}{[A]}$. (E) $\frac{v_I}{v_{II}} = \frac{k_{II}}{k_I}$.

14. (ITA-2005) Considere uma reação química endotérmica entre reagentes, todos no estado gasoso.

- Esboce graficamente como deve ser a variação da constante de velocidade em função da temperatura.
- Conhecendo-se a função matemática que descreve a variação da constante de velocidade com a temperatura é possível determinar a energia de ativação da reação. Explique como e justifique.
- Descreva um método que pode ser utilizado para determinar a ordem da reação.

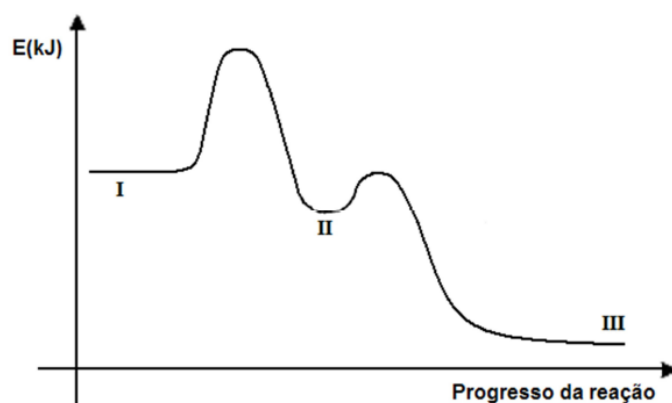
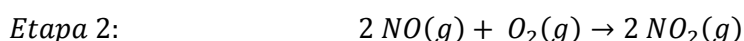
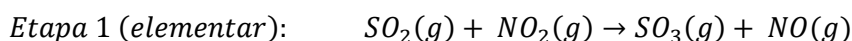
15. (OQRJ-2006) A reação $(CH_3)_3COH + Br^- \rightarrow (CH_3)_3CBr + OH^-$ ocorre segundo as etapas:



A lei da velocidade da reação pode ser dada por:

- (A) $v = K [(CH_3)_3COH][Br^-]$ (B) $v = K [(CH_3)_3COH]$
 (C) $v = K [(CH_3)_3CBr][OH^-]$ (D) $v = K [(CH_3)_3C^+][OH^-]$
 (E) $v = K [(CH_3)_3C^+][Br^-]$

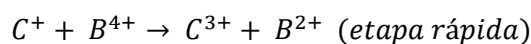
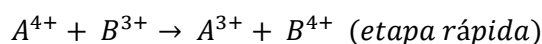
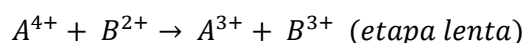
16. (IME-2009) Considere a sequência de reações e o perfil energético associados ao processo de oxidação do dióxido de enxofre.



A alternativa que apresenta corretamente os compostos no estágio II, o catalisador e a lei de velocidade para a reação global é:

	Estágio II	Catalisador	Lei de velocidade
(A)	NO, O ₂	NO	$k [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]$
(B)	SO ₃ , NO, O ₂	NO ₂	$k [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]$
(C)	SO ₃ , NO, O ₂	NO ₂	$k [\text{SO}_2] [\text{NO}_2]$
(D)	NO, O ₂	NO	$k [\text{SO}_2] [\text{NO}_2]$
(E)	SO ₃ , NO, O ₂	O ₂	$k [\text{SO}_2] [\text{NO}_2]$

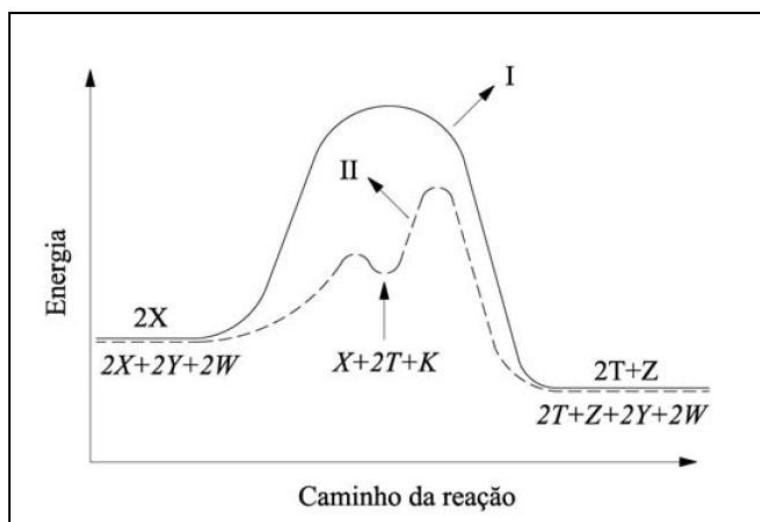
17. (ITA-2010) Considere o seguinte mecanismo de reação genérica:



Com relação a este mecanismo, assinale a opção **ERRADA**.

- (A) A reação global é representada pela equação $C^+ + 2 A^{4+} \rightarrow C^{3+} + 2 A^{3+}$.
- (B) B^{2+} é catalisador.
- (C) B^{3+} e B^{4+} são intermediários da reação.
- (D) A lei de velocidade é descrita pela equação $v = k [C^+][A^{4+}]$.
- (E) A reação é de segunda ordem.

18. (ITA-2011) A figura mostra o perfil reacional da decomposição de um composto X por dois caminhos reacionais diferentes, I e II.

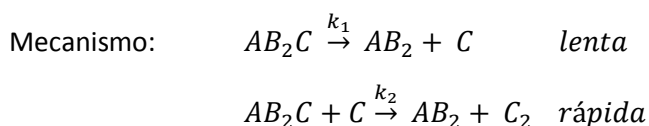


Baseado nas informações apresentadas nessa figura, assinale a opção **ERRADA**.

- (A) O caminho reacional II envolve duas etapas.
- (B) A quantidade de energia liberada pelo caminho reacional I é igual à do caminho reacional II.
- (C) O composto K é um intermediário no processo reacional pelo caminho II.
- (D) O caminho reacional I mostra que a decomposição de X é de primeira ordem.
- (E) O caminho reacional II refere-se a reação catalisada.

19. (ITA-2011) A reação química hipotética representada pela equação: $2 AB_2C \xrightarrow{k_1} 2 AB_2 + C_2$ foi acompanhada experimentalmente, medindo-se as concentrações das espécies $[AB_2C]$, $[AB_2]$ e $[C_2]$ em função do tempo. A partir destas informações experimentais, foram determinadas a constante de velocidade (k) e a lei de velocidade da reação.

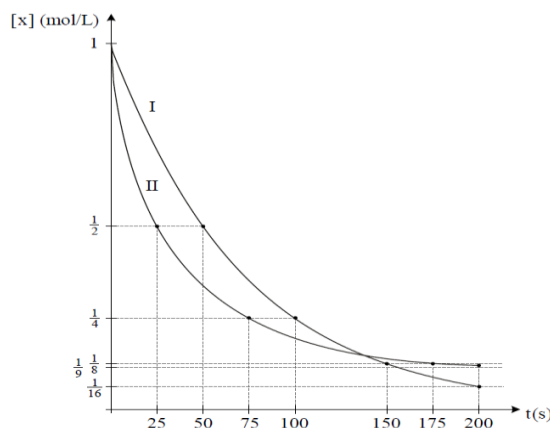
Com base nessa lei de velocidade, o mecanismo abaixo foi proposto e aceito:



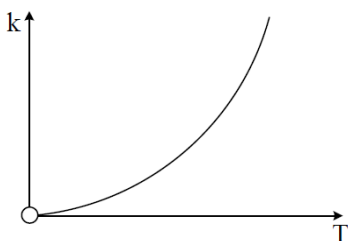
Explique como foi possível determinar a constante de velocidade (k).

8. Gabarito dos Exercícios Propostos

- 1) D
- 2) A
- 3) $k = 2$; $X = 10 \text{ mol/L}$
- 4) a) $k = 10^{-9} \text{ L}^{10} / \text{mol}^{10} \text{ h}$
b) ordens parciais: $\alpha = 10$ e $\beta = 1$; ordem global: $\alpha + \beta = 11$
- 5) C
- 6) C
- 7) a) $v = k$
b) temperatura e catalisador
c) não
- 8) B
- 9) E
- 10)



- 11) E
- 12) C
- 13) B
- 14) (a)



- (b) calcula-se o coeficiente angular da reta do gráfico de $\ln k \times 1/T$
- (c) para uma mesma dobra-se a concentração de um dos reagentes, mantendo as dos outros constantes. Assim, verifica-se a nova velocidade e compara com a velocidade anterior para achar a ordem parcial em relação ao reagente em questão. Repete-se isso para os demais reagentes e somam-se as ordens parciais para achar a ordem total.
- 15) B
- 16) C
- 17) D
- 18) D
- 19) Mede-se o tempo necessário para que a concentração de $[AB_2C]$ caia pela metade. Logo, como a reação é de primeira ordem, calcula-se a constante de velocidade pela fórmula $k = \ln 2 / t_{1/2}$.

9. Bibliografia

Química, volume 2: Físico-Química / Ricardo Feltre

Princípios de Química / Peter Atkins e Loretta Jones

Química Geral e Reações Químicas, volume 2 / John C. Kotz